

⑤1

Int. Cl. 2:

C 07 C 121/43

①9 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 25 55 769 A 1

①1

Offenlegungsschrift 25 55 769

②1

Aktenzeichen: P 25 55 769.1

②2

Anmeldetag: 11. 12. 75

④3

Offenlegungstag: 16. 6. 77

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

⑤4

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von N-Alkylglycinnitrilen

⑥1

Zusatz zu: P 25 03 582.9

⑦1

Anmelder: BASF AG, 6700 Ludwigshafen

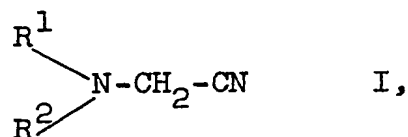
⑦2

Erfinder: Distler, Harry, Dr., 6719 Bobenheim; Schlecht, Helmut, Dr.;
Hartert, Erwin, Dr.; 6700 Ludwigshafen

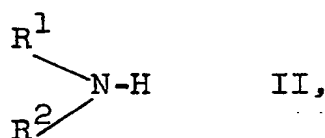
DT 25 55 769 A 1

Patentanspruch

Weitere Ausgestaltung des Verfahrens zur Herstellung von N-Alkylglycinnitrilen der Formel




worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und jeweils einen aliphatischen Rest bedeuten, R^2 darüber hinaus auch ein Wasserstoffatom bezeichnen kann, durch Umsetzung von Formaldehyd mit Aminen und Cyanverbindungen, indem man N-Alkylamine der Formel



worin R^1 und R^2 die vorgenannte Bedeutung haben, mit Formaldehyd und Blausäure in Gegenwart von Wasser während 0,1 bis 4 Stunden bei einer Temperatur von 0 bis 40°C umgesetzt, wobei die Konzentration der Blausäure während der Reaktion nicht mehr als 0,1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Reaktionsgemisch, beträgt, nach Patentanmeldung P 25 03 582.9, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei einer Temperatur von 40 bis 80°C durchgeführt wird.

BASF Aktiengesellschaft



Verfahren zur Herstellung von N-Alkylglycinnitrilen

Zusatz zu Patentanmeldung P 25 03 582.9

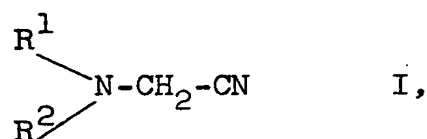
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von N-Alkylglycinnitrilen durch Umsetzung von N-Alkylaminen mit Formaldehyd und Blausäure unter bestimmten Reaktionsbedingungen bezüglich Temperatur, Reaktionszeit und Blausäurekonzentration.

Es ist aus dem deutschen Reichspatent 656 350 bekannt, daß man Glykolsäurenitril mit einem Überschuß an Methylamin in wäßriger Lösung unter Druck zu Sarcosinnitril umsetzen kann. Um gute Ausbeuten an Sarcosinnitril zu erzielen, wird ein Überschuß bis zu 10 Molen Methylamin pro Mol Oxyacetonitril empfohlen (DRP 656 350). Bei Verwendung von stöchiometrischen Mengen entsteht in beträchtlichen Mengen das schwer zu entfernende Nitril der Methylidglykolamidsäure.

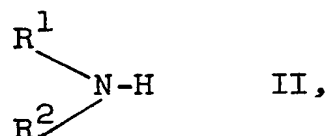
Ein anderer Weg zur Darstellung von N-alkylsubstituierten Glycinnitrilen geht von Formaldehyd in Gegenwart von Natriumbisulfitverbindungen aus und setzt den Aldehyd mit Natriumcyanid und aliphatischen Aminen um. Die Arbeitsweise mit Natriumcyanid und Natriumbisulfit bietet für eine technische Durchführung Umweltprobleme durch die Bildung von Alkalisalzen, die Restcyanide enthalten können, als Nebenprodukte. Es ist auch bekannt, die verwendeten Amine in Form von Salzen, z.B. Chloriden, einzusetzen (Jean Mathieu und Jean Weil-Raynal, Formation of C - C - Bonds, Vol. I, Seiten 442 bis 446 (Georg Thieme Verlag Stuttgart 1973)).

Alle diese Verfahren sind mit Bezug auf einfache und wirtschaftliche Arbeitsweise, gute Ausbeute an Endstoff und leichte Aufarbeitung, gerade auch bezüglich Umweltschutz und Abwasserreinigung, unbefriedigend.

Gegenstand der Hauptanmeldung P 25 03 582.9 ist ein Verfahren zur Herstellung von N-Alkylglycinnitrilen der Formel



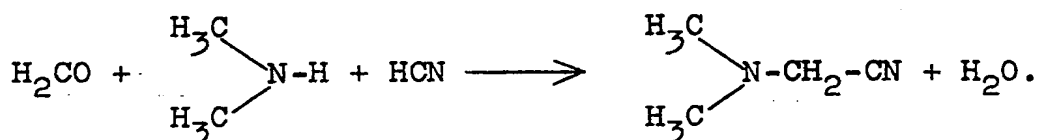
worin R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und jeweils einen aliphatischen Rest bedeuten, R^2 darüber hinaus auch ein Wasserstoffatom bezeichnen kann, durch Umsetzung von Formaldehyd mit Aminen und Cyanverbindungen, indem man N-Alkylamine der Formel



worin R^1 und R^2 die vorgenannte Bedeutung haben, mit Formaldehyd und Blausäure in Gegenwart von Wasser während 0,1 bis 4 Stunden bei einer Temperatur von 0 bis 40°C umgesetzt, wobei die Konzentration der Blausäure während der Reaktion nicht mehr als 0,1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Reaktionsgemisch, beträgt.

Es wurde nun gefunden, daß sich das Verfahren der Hauptanmeldung weiter ausgestalten läßt, wenn die Umsetzung bei einer Temperatur von 40 bis 80°C durchgeführt wird.

Die Umsetzung kann für den Fall der Verwendung von Dimethylamin durch die folgenden Formeln wiedergegeben werden:



Im Vergleich zu den bekannten Verfahren liefert das Verfahren nach der Erfindung auf einfacherem und wirtschaftlicherem Wege N-Alkylglycinnitrile in besserer Ausbeute und Reinheit. Das Verfahren ist vergleichsweise gerade für den Betrieb im groß-

technischen Maßstab und für einen kontinuierlichen Betrieb geeignet, bietet keine wesentlichen Abwässerfragen und ist umweltfreundlicher. Nebenprodukte, z.B. Nitrile von Alkyldiglykolamidsäuren oder Methylolamine infolge der Anwesenheit von Formaldehyd, treten nicht in wesentlichem Maße auf. Alle diese vorteilhaften Eigenschaften sind im Hinblick auf den Stand der Technik überraschend.

Formaldehyd kann in flüssiger Form oder als Gas, im allgemeinen in Form seiner wäßrigen, zweckmäßig von 10- bis 50-, vorzugsweise von 30- bis 40-gewichtsprozentigen Lösung verwendet werden. Blausäure kommt als Gas oder zweckmäßig in flüssiger Form oder in wäßriger Lösung in Betracht. Das Ausgangsamin II kann allein oder zweckmäßig in Lösung, vorzugsweise in wäßriger Lösung verwendet werden; zweckmäßig sind 40- bis 60-gewichtsprozentige Lösungen. Man kann die drei Ausgangsstoffe in stöchiometrischer Menge oder jede der Komponenten jeweils im Überschuß umsetzen, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 2 Mol Amin und/oder von 0,01 bis 0,1 Mol Blausäure je Mol Formaldehyd (berechnet 100 %). Bevorzugte Ausgangsstoffe II und dementsprechend bevorzugte Endstoffe I sind solche, in deren Formeln R^1 und R^2 gleich oder verschieden sein können und jeweils einen Alkylrest mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Alkenylrest mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 8 Kohlenstoffatomen bedeuten, R^2 darüber hinaus auch ein Wasserstoffatom bezeichnen kann. Die vorgenannten Reste können noch durch unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen, z.B. Alkylgruppen, Alkoxygruppen mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, substituiert sein.

Es kommen z.B. als Ausgangsstoffe II in Betracht: Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl-, Pentyl-, Pentyl-(2)-, Pentyl-(3)-, n-Hexyl-, n-Heptyl-, n-Octyl-, n-Nonyl-, n-Decyl-, n-Tridecyl-, n-Octadecyl-, Oleyl-, 2-Äthylhexyl-, 2,2,6-Trimethyl-n-pentyl-, 2-Äthylpentyl-, 3-Äthylpentyl-, 2,3-Dimethyl-n-butyl-, 2,2-Dimethyl-n-butyl-, 2-Methylpentyl-, 3-Methylpentyl-, 2,2,4-Trimethylpentyl-, 2-Methylheptyl-, 3-Methylheptyl-, 4-Methylheptyl-,

3-Äthylhexyl-, 2,2-Dimethylhexyl-, 2,3-Dimethylhexyl-, 2,4-Dimethylhexyl-, 2,5-Dimethylhexyl-, 3,3-Dimethylhexyl-, 3,4-Dimethylhexyl-, 2-Methyl-3-äthylpentyl-, 3-Methyl-3-äthylpentyl-, 2,2,3-Trimethylpentyl-, 2,2,4-Trimethylpentyl-, 2,3,3-Trimethylpentyl-, 2,3,4-Trimethylpentyl-, 2,2,3,3-Tetramethylbutyl-amin; Di-(methyl)-, Di-(äthyl)-, Di-(n-propyl)-, Di-(isopropyl)-, Di-(n-butyl)-, Di-(isobutyl)-, Di-(sek.-butyl)-, Di-(tert.-butyl)-, Di-(pentyl)-, Di-(pentyl)-(2)-, Di-(pentyl)-(3)-, Di-(n-hexyl)-, Di-(n-heptyl)-, Di-(n-octyl)-, Di-(n-nonyl)-, Di-(n-decyl)-, Di-(2-äthylhexyl)-, Di-(2,2,6-trimethyl-n-pentyl)-, Di-(2-äthylpentyl)-, Di-(3-äthylpentyl)-, Di-(2,3-dimethyl-n-butyl)-, Di-(2,2-dimethyl-n-butyl)-, Di-(2-methylpentyl)-, Di-(3-methylpentyl)-, Di-(2,2,4-trimethylpentyl)-, Di-(2-methylheptyl)-, Di-(3-methylheptyl)-, Di-(4-methylheptyl)-, Di-(3-äthylhexyl)-, Di-(2,2-dimethylhexyl)-, Di-(2,3-dimethylhexyl)-, Di-(2,4-dimethylhexyl)-, Di-(2,5-dimethylhexyl)-, Di-(3,3-dimethylhexyl)-, Di-(3,4-dimethylhexyl)-, Di-(2-methyl-3-äthylpentyl)-, Di-(3-methyl-3-äthylpentyl)-, Di-(2,2,3-trimethylpentyl)-, Di-(2,2,4-trimethylpentyl)-, Di-(2,3,3-trimethylpentyl)-, Di-(2,3,4-trimethylpentyl)-, Di-(2,2,3,3-tetramethylbutyl)-amin; entsprechende Amine mit 2 vorgenannten, aber unterschiedlichen Resten, z.B. Methyläthylamin.

Die Umsetzung wird bei einer Temperatur von 40 bis 80°C, in der Regel von oberhalb 40 bis 80°C, im allgemeinen zwischen 40 und 80, vorzugsweise von 45 bis 75°C, insbesondere von 50 bis 70°C, mit Druck oder vorzugsweise drucklos, diskontinuierlich oder vorzugsweise kontinuierlich durchgeführt. Man verwendet Wasser, zweckmäßig in Gestalt von wässriger Formaldehydlösung und/oder Aminlösungen, daneben bildet sich bei der Reaktion selbst Wasser; insgesamt kommt eine Gesamtmenge von 1 bis 6, vorzugsweise von 3 bis 4 Mol Wasser, bezogen auf Formaldehyd, in Betracht. Blausäure wird dem Ausgangsgemisch vor und während der Reaktion in einer solchen Menge zugegeben, daß die Konzentration während der Reaktion nicht mehr als 0,1, vorzugsweise von 0,01 bis 0,1, insbesondere von 0,05 bis 0,1 Gewichtsprozent Blausäure, bezogen auf das Reaktionsgemisch, beträgt. Die Reaktionszeit (im kontinuierlichen Betrieb Verweilzeit) beträgt 0,1 bis 4,

vorzugsweise 1 bis 2 Stunden. Bevorzugt verwendet man Wasser allein als Lösungsmittel, gegebenenfalls auch unter den Reaktionsbedingungen inerte, organische Lösungsmittel. Als Lösungsmittel kommen z.B. in Frage: aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Benzol, Äthylbenzol, o-, m-, p-Xylol, Isopropylbenzol, Methylnaphthalin; aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Heptan, α -Pinen, Pinan, Nonan, Benzinfraktionen innerhalb eines Siedepunktintervalls von 70 bis 190°C, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Petroläther, Dekalin, Hexan, Ligroin, 2,2,4-Trimethylpentan, 2,2,3-Trimethylpentan, 2,3,3-Trimethylpentan, Octan; und entsprechende Gemische. Zweckmäßig verwendet man das Lösungsmittel in einer Menge von 40 bis 10 000 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 50 bis 1 500 Gewichtsprozent, bezogen auf Ausgangsstoff II.

Die Reaktion kann wie folgt durchgeführt werden: Ein Gemisch von Formaldehyd, Wasser, Blausäure und Ausgangsamin II, gegebenenfalls zusammen mit einem organischen Lösungsmittel, wird während der Reaktionszeit bei der Reaktionstemperatur gehalten. Man gibt Anteile der Blausäure ins Ausgangsgemisch und während der Reaktion in Portionen bzw. kontinuierlich so zu, daß die vorgenannte Blausäurekonzentration während der gesamten Reaktionszeit eingehalten wird. Die laufende Messung der Blausäurekonzentrationen erfolgt zweckmäßig über eine Silber-Kalomelelektrode. Dann wird aus dem Reaktionsgemisch der Endstoff in üblicher Weise, z.B. durch Destillation oder Extraktion mit z.B. Cyclohexan und Destillation des Lösungsmittels, isoliert.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Endstoff ohne Abtrennung im Reaktionsgemisch direkt der Verseifung zugeführt. Die Verseifung des Endstoffs I erfolgt nach bekannten Methoden, in der Regel in alkalischem Medium, vorzugsweise in wäßrigen Lösungen von Erdalkali- oder Alkalihydroxiden oder zweckmäßig Alkalisalzen wie Natrium- oder Kaliumcarbonat, -bicarbonat, -acetat, -formiat. Bevorzugt sind Natron- und Kalilauge. Man verwendet z.B. 30- bis 40-gewichtsprozentige Gemische des Endstoffs in solchen Lösungen und verseift zweckmäßig bei einem pH von 9 bis 14 und bei einer Temperatur von 0 bis 150°C, insb -

sondere von 45 bis 115°C, während 2 bis 30 Stunden. Beispielsweise gibt man Alkali, Alkalisalze bzw. wäßrige Lösungen dieser Stoffe zu dem Gemisch und verseift den Endstoff I im Gemisch in vorgenannter Weise. Vorteilhaft verwendet man 1 bis 2 Äquivalente Alkali bzw. Alkalisalz bei der Verseifung, bezogen auf den isolierten Endstoff I, und 1 bis 6 Äquivalente Alkali bzw. Alkalisalz, bezogen auf den nicht isolierten, im Reaktionsgemisch in vorgenannter Weise enthaltenen Endstoff I. In einer vorteilhaften Arbeitsweise durchläuft das Reaktionsgemisch verschiedene, vorzugsweise 2 oder 3, Verseifungsstufen steigender Temperatur, z.B. die Rührkessel einer Rührkesselkaskade. Bevorzugt sind bei einer zweistufigen Verseifung Temperaturen von 55 bis 110°C und eine Verweilzeit von 3 bis 20 Stunden in der ersten Stufe (erster Rührkessel), Temperaturen von 45 bis 70°C und eine Verweilzeit von 3 bis 10 Stunden in der zweiten Stufe (zweiter Rührkessel); bei einer dreistufigen Verseifung Temperaturen von 55 bis 60°C und eine Verweilzeit von 2 bis 3 Stunden in der ersten Stufe, Temperaturen von 90 bis 95°C und eine Verweilzeit von 6 bis 8 Stunden in der zweiten Stufe, Temperaturen von 110 bis 115°C und eine Verweilzeit von 6 bis 8 Stunden in der dritten Stufe. Durch diese stufenweise Verseifung werden überraschend Verfärbungen und Ausbeuteverschlechterung vermieden. Aus dem Verseifungsgemisch wird dann das Salz des dem Endstoff I entsprechenden N-Alkylglycins in üblicher Weise, z.B. durch Eindampfen, isoliert.

Die nach dem Verfahren der Erfindung erhältlichen N-Alkylglycinnitrile sind wertvolle Ausgangsstoffe für die Herstellung von Farbstoffen, Fungiciden, Bactericiden, Textilhilfsmitteln, Hilfsmitteln auf dem Gebiet der Zahnkosmetika, der Gasreinigung und der Hydrophobierung. Bezüglich der Verwendung wird auf die vorgenannten Veröffentlichungen und Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 8, Seiten 212 und 213, verwiesen.

Die in den folgenden Beispielen aufgeführten Teile bedeuten Gewichtsteile.

Beispiel 1

- a) In einen Rührkessel werden bei 72°C stündlich 200 Teile einer 30-gewichtsprozentigen, wäßrigen Formaldehydlösung, 54 Teile flüssige Blausäure und 214 Teile einer 42-gewichtsprozentigen Dimethylaminlösung langsam zugegeben, wobei während der Reaktion die Blausäurekonzentration 0,1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgemisch, nicht übersteigt. Die Blausäurekonzentration liegt durchschnittlich bei 0,08 bis 0,09 Gewichtsprozent. Dann wird das Reaktionsgemisch destilliert. Man erhält stündlich 330 Teile (98 % der Theorie) N-Dimethylglycinnitril vom Kp_{41} 63°C, $n_D^{20} = 1,4107$.
- b) Die Reaktion wird analog Beispiel 1a) durchgeführt, der Endstoff I aber nicht isoliert, sondern direkt weiterverarbeitet. Nach einer Verweilzeit von 2 Stunden fließen stündlich 464 Teile des Reaktionsgemisches in den Verseifungskessel, in den stündlich 378 Teile Kalilauge (30-gewichtsprozentig) bei 50 bis 55°C zugegeben werden. Nach einer Verweilzeit von 2 1/2 Stunden wird die Verseifungslösung im ersten Kessel mit Kühler und Abgaseinrichtung einer Kaskade auf 90 bis 95°C erwärmt. Nach einer Verweilzeit von 8 Stunden wird die Verseifungslösung in einen zweiten Verseifungskessel mit Kühler gebracht, wo eine Temperatur von 110 bis 115°C aufrechterhalten wird. Gleichzeitig werden 200 Teile Wasser und 550 Teile Dampf (170°C) stündlich eingebracht. Über eine beheizte Kolonne mit aufsitzendem Rückflußkühler werden stündlich 34 Teile gasförmiges Ammoniak und 1 000 Teile einer 3-gewichtsprozentigen Ammoniaklösung abgeführt. Man erhält stündlich 558 Teile einer 42-gewichtsprozentigen, wäßrigen, farblosen Lösung des Dimethylglycinkaliumsalzes.

Beispiel 2

- a) In einem Rührkessel werden analog Beispiel 1 bei 52°C stündlich 400 Teile 30-gewichtsprozentiger Formaldehyd, 108 Teile flüssige Blausäure und 458 Teile 40-gewichtsprozentige Methylaminlösung zugegeben, wobei im Reaktionsraum die Blausäure-

konzentration 0,1 Gewichtsprozent nicht überschritten wird. Nach einer mittleren Verweilzeit von 30 Minuten wird das Reaktionsgemisch in einen Reaktor geführt, dessen Temperatur bei 52°C liegt. Hier sinkt die Cyanidkonzentration unter 500 ppm, bezogen auf das Gesamtgemisch. Die Blausäurekonzentration liegt durchschnittlich bei 0,04 Gewichtsprozent. Man erhält stündlich 966 Teile eines Reaktionsgemisches, aus dem man stündlich durch azeotrope Entwässerung mit Toluol 270 Teile (96,4 % der Theorie) N-Methylglycinnitril vom $Kp_{20} = 65^{\circ}\text{C}$ erhält.

- b) Die Reaktion wird analog Beispiel 2a) durchgeführt, der Endstoff I aber nicht isoliert, sondern direkt weiterverarbeitet. Nach einer mittleren Verweilzeit von einer Stunde fließen analog Beispiel 1 stündlich 966 Teile Reaktionsgemisch in einen Verseifungskessel, wo stündlich 200 Teile Wasser und 548 Teile 30-gewichtsprozentige Natronlauge bei 45°C eingebracht werden. Nach einer Verweilzeit von 2 1/2 Stunden kommt die Verseifungslösung in einen anderen Verseifungskessel, dessen Temperatur bei 100°C liegt. Nach einer mittleren Verweilzeit von 4 Stunden fließt das Gemisch in einen Nachreaktor, wo es bei einer Verweilzeit von 3 Stunden bei 110°C ausreagiert. Bei gleichzeitigem Abdampfen von Ammoniak, Methylamin und Wasser erhält man stündlich 1 034 Teile einer 38-gewichtsprozentigen Sarcosinnatriumlösung von der Dichte 1,2.

Beispiel 3

In einen Rührkessel werden wie in Beispiel 1 bei 60°C stündlich 292 Teile Diäthylamin, 108 Teile Blausäure und 400 Teile einer 30-gewichtsprozentigen, wäßrigen Formaldehydlösung zugegeben, wobei während der Reaktion die Blausäurekonzentration 0,1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgemisch, nicht übersteigt. Die Blausäurekonzentration liegt durchschnittlich bei 0,08 bis 0,09 Gewichtsprozent. Man erhält stündlich 800 Teile Austrag, der sich in zwei Phasen trennt. Man gibt unter Rühren 30 Teile Natriumbicarbonat dazu und trennt die organische Phase ab.

Dann wird das Reaktionsgemisch destilliert. Man erhält 440 Teile N-Diäthylaminoacetonitril (98 % der Theorie) vom Kp 59 90°C.
 $n_D^{20} = 1,4260$.

Beispiel 4

In einem Rührkessel werden wie in Beispiel 1 beschrieben bei 55°C stündlich 796 Teile n-Tridecylamin, 108 Teile Blausäure und 400 Teile einer 30-gewichtsprozentigen, wäßrigen Formaldehydlösung zugegeben, wobei die Blausäurekonzentration 0,1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgemisch, nicht übersteigt. Die Blausäurekonzentration liegt durchschnittlich bei 0,08 bis 0,09 Gewichtsprozent. Man erhält stündlich 1 304 Teile Reaktionsgemisch, das sich in zwei Phasen trennt. Man erhält analog Beispiel 1 945 Teile (99 % der Theorie) N-n-Tridecylglycinnitril als schwach gelbliches Öl. $n_D^{20} = 1,4565$.

Beispiel 5

Analog Beispiel 4 werden 1 135 Teile Oleylamin umgesetzt. Man erhält 1 264 Teile N-Oleylglycinnitril als gelbes Öl.
 $n_D^{20} = 1,4669$.

